

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-007838

(43)Date of publication of application : 11.01.2000

(51)Int.Cl.	C08L 21/00
	B29D 30/38
	B60C 1/00
	C08K 3/18
	C08K 3/34
	C08K 5/09

(21)Application number : 10-180993

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 26.06.1998

(72)Inventor : UCHINO OSAMU

(54) RUBBER COMPOSITION FOR COATING STEEL CORD AND STEEL CORD-RUBBER COMPOSITE PRODUCED BY USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a rubber composition having excellent initial adhesivity and resistance to the deterioration of the adhesivity to steel cord by compounding a rubber component with a porous inorganic filler.

SOLUTION: The objective composition contains (A) a rubber component [preferably a rubber component containing □ 50 wt.% of natural rubber and/or synthetic isoprene rubber] and (B) a porous inorganic filler (preferably aluminum hydroxide, aluminum oxide, clay, zeolite, calcium carbonate, etc.). The content of the component B is preferably 3-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the component A. The composition preferably further contains an organic cobalt salt as an adhesion promoting agent in an amount of 0.1-0.2 pt.wt. in terms of metallic element based on 100 pts.wt. of the component A. The composition is preferably further incorporated with 3-8 pts.wt. of sulfur based on 100 pts.wt. of the component A. A composite composed of the composition and a steel cord is useful as a reinforcing material for automobile tire, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

UCHINO

DERWENT-ACC-NO: 2000-142659
DERWENT-WEEK: 200045
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Rubber composition for coating steel cords -
comprises rubber
component, porous inorganic filler and optionally a cobalt
salt of an organic
acid

PATENT-ASSIGNEE: BRIDGESTONE CORP [BRID]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0180993 (June 26, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
JP 2000007838	January 11, 2000	N/A
004	C08L 021/00	
A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP2000007838A	N/A	1998JP-0180993
June 26, 1998		

INT-CL (IPC): B29D030/38; B60C001/00 ; C08K003/18 ;
C08K003/34 ;
C08K005/09 ; C08L021/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000007838A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - A coating composition for steel
cords comprises: (A)
100 pts. wt. of a rubber component; (B) 3-30 pts. wt. of a
porous inorganic
filler; and optionally (C) a cobalt salt of an organic acid.

DETAILED DESCRIPTION - The porous inorganic filler (B) is at
least one kind of
substance selected from Al(OH)3, Al2O3, clay, zeolite, CaCO3
and MgCO3.

USE - (X) is used for coating steel cords.

ADVANTAGE - (X) has high initial adhesion and adhesion deterioration resistance to steel cords.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

RUBBER COMPOSITION COATING STEEL CORD COMPRISE RUBBER
COMPONENT POROUS
INORGANIC FILL OPTION COBALT SALT ORGANIC ACID

DERWENT-CLASS: A11 A12 A95 E12 Q11

CPI-CODES: A08-M01C; A08-R; A08-R05; A12-T01C; E31-P02D;
E34-B02; E34-C02;
E34-D03;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A427 A960 C710 H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210
M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M320 M411
M510 M520 M530 M540 M620 M630 M782 M903 M904 Q130
Q610 R042

Markush Compounds

200013-IOX01-K 200013-IOX01-M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A313 A940 C101 C108 C550 C730 C801 C802 C804 C805
C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q606 Q610 R042

Specfic Compounds

02020K 02020M

Registry Numbers

2020U

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

A313 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805
C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q606 Q610 R042

Specfic Compounds

01544K 01544M

Registry Numbers

1544U

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

A220 A940 C106 C108 C530 C730 C801 C802 C803 C805
C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q606 Q610 R042
Specific Compounds
01278K 01278M
Registry Numbers
1278U

Chemical Indexing M3 *05*

Fragmentation Code
A212 A940 C106 C108 C530 C730 C801 C802 C803 C805
C807 M411 M782 M903 M904 M910 Q130 Q606 Q610 R042
Specific Compounds
01359K 01359M
Registry Numbers
1359U

Chemical Indexing M3 *06*

Fragmentation Code
A100 A111 A200 A313 A940 B114 B701 B712 B720 B831
C108 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M782 M903 M904
Q130 Q606 Q610 R042
Specific Compounds
07707K 07707M

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1278U; 1359U ; 1544U ;
1669U ; 1725U ; 2020U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R24073 D01 D02 D03 D12 D10 D51 D53 D59 D85 P0599
H0124 B5061
; A999 A782 ; A999 A033 ; H0124*R

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; K9449 ; Q9999 Q9267 Q9256 Q9212 ; B9999
B5301 B5298
B5276 ; K9574 K9483 ; K9552 K9483 ; K9676*R

Polymer Index [1.3]

018 ; R05085 D00 D09 C* 4A ; G3441 D00 F80 Al 3A Si 4A O*
6A ; R02020
D00 D67 F21 H* Al 3A O* 6A ; R01544 D00 F20 Al 3A O* 6A ;
R01949
D00 F80 O* 6A Al 3A Si 4A ; R01278 D00 F44 C* 4A O* 6A Ca
2A ; R01359
D00 F44 Mg 2A C* 4A O* 6A ; A999 A237 ; A999 A771 ; B9999
B5221
B4740

Polymer Index [1.4]

018 ; R01725 D00 D09 S* 6A ; A999 A157*R

Polymer Index [1.5]

018 ; D01 D61*R Co 8B Tr ; A999 A146

Polymer Index [2.1]

018 ; H0124*R

Polymer Index [2.2]

018 ; ND00 ; Q9999 Q9256*R Q9212 ; K9892 ; B9999 B5301
B5298 B5276

; K9574 K9483 ; K9676*R

Polymer Index [2.3]

018 ; G3189 D00 Fe 8B Tr ; A999 A419 ; S9999 S1672

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-044646

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-106838

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-7838

(P2000-7838A)

(43) 公開日 平成12年1月11日 (2000.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム* (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 F 2 1 2
B 2 9 D 30/38		B 2 9 D 30/38	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	C
C 0 8 K 3/18		C 0 8 K 3/18	
3/34		3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-180993

(22) 出願日 平成10年6月26日 (1998.6.26)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 内野 修

東京都東大和市南街6-21-2

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

Fターム(参考) 4F212 AA45 AA46 AB03 AB06 AB11

AB16 AB18 AH20 VA10 VD19

VD20 VL20

4J002 AC011 AC031 AC061 AC081

BB151 BB181 DE146 DE236

DJ006 DJ036 FA096 FD016

GJ01 GN00

(54) 【発明の名称】 スチールコードコーティング用ゴム組成物及びそれを用いたスチールコードーゴム複合体

(57) 【要約】

【課題】 スチールコードに対する初期接着性及び耐劣化接着性を向上させたスチールコードコーティング用ゴム組成物、及びこの組成物とスチールコードとからなるスチールコードーゴム複合体を提供すること。

【解決手段】 (A) ゴム成分と (B) 多孔質無機充填剤を含有するスチールコードコーティング用ゴム組成物、及びこのゴム組成物とスチールコードとからなるスチールコードーゴム複合体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム成分及び(B)多孔質無機充填剤を含有することを特徴とするスチールコードコーティング用ゴム組成物。

【請求項2】 (B)成分の多孔質無機充填剤が、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、クレー、ゼオライト、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムの中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のスチールコードコーティング用ゴム組成物。

【請求項3】 (B)成分の多孔質無機充填剤の含有量が、(A)成分100重量部当たり、3〜30重量部である請求項1記載のスチールコードコーティング用ゴム組成物。

【請求項4】 さらに、有機酸のコバルト塩を含有する請求項1記載のスチールコードコーティング用ゴム組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載のゴム組成物とスチールコードとからなるスチールコードーゴム複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチールコードコーティング用ゴム組成物及びそれを用いたスチールコードーゴム複合体に関し、さらに詳しくは、スチールコードに対する初期接着性及び耐劣化接着性を向上させたスチールコードコーティング用ゴム組成物、及びこのものとスチールコードとからなるスチールコードーゴム複合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、自動車用タイヤやコンベアベルトなどのゴム製品においては、その性能を向上させるために、スチールコードが補強材として使用されている。特に自動車用タイヤについては、タイヤ走行による発熱によりスチールコードとゴムとの接着層が破壊されれば致命的なタイヤ故障の原因となるので、スチールコードとゴムとの間の接着性をさらに向上させることが望まれる。従来、このスチールコードには、ゴムとの接着力を高め、その補強効果を高めるために、通常黄銅メッキが施されている。一方、このスチールコードと接するコーティングゴム組成物には、ゴムと接着力を高めるため、接着促進剤として、通常有機酸のコバルト塩が配合されている。しかしながら、この有機酸のコバルト塩を多量に用いる場合には、加硫直後の接着性、すなわち初期接着性には優れるものの、ゴムの熱劣化とそれによる水の生成を促進するため、耐劣化接着性に劣るという不都合があった。また最近では、加硫中に、スチールコード上の黄銅メッキとゴム層間に接着層を形成させるには適度の水分を必要とすることがわかり、例えば接着促進剤としてコバルト塩を除く特定の有機酸金属塩と含水無機塩とを含有させたスチールコード接着用ゴム組成物が提案

されている(国際公開WO97/49776号公報)。しかし、かかる方法においても、初期接着性及び耐劣化接着性における改良効果を発現するもののそのレベルは必ずしも満足すべきものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、スチールコードに対する初期接着性及び耐劣化接着性を向上させたスチールコードコーティング用ゴム組成物、及びこのものを用いたスチールコードーゴム複合体を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、多孔質無機充填剤を配合したゴムが、スチールコードに対する初期接着性及び耐劣化接着性の双方の向上に有効であることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A) ゴム成分及び(B)多孔質無機充填剤を含有することを特徴とするスチールコードコーティング用ゴム組成物を提供するものである。また、本発明は、上記ゴム組成物とスチールコードとからなるスチールコードーゴム複合体をも提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のゴム組成物における(A)成分であるゴム成分としては、天然ゴムや合成ゴムが用いられる。合成ゴムとしては、例えばブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムが好ましく、さらに臭素化ブチルゴム、パラメチルスチレン基を有するブチルゴム(具体的にはイソブチレンとp-ハロゲン化メチルスチレンとの共重合体等)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)なども好適なものとして挙げることができる。本発明におけるゴム成分は、スチールコードを補強材とするゴム製品の用途に応じて、天然ゴム及び上記合成ゴムの中から、適宜一種又は二種以上選択して用いられるが、該(A)成分としては、特に接着性及びゴム破壊特性などの面から、天然ゴム及び/又は合成イソプレンゴムの50重量%以上の割合で含有するゴム成分が好適である。

【0006】一方、本発明のゴム組成物において、

(B)成分として用いられる多孔質無機充填剤としては、多孔質であって吸湿性や吸水性を有するものであればよく、特に制限はないが、例えば水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、クレー($Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$)、ゼオライト、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムを好ましく挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。このような多孔質無機充填剤は、その吸湿性や吸水性により多少水分を含んでいるため、加硫時にこの水分が放出されて、スチールコードとゴム相との間の接着層の形成に有効に作用し、初期接着性を向上させる。ま

た、水分が放出された多孔質無機充填剤は、経時によるゴム劣化に伴って生成する水分を吸収するので、水分による接着層の破壊が抑制され耐劣化接着性が向上するものと考えられる。

【0007】本発明のゴム組成物においては、この（B）成分の多孔質無機充填剤の含有量は、前記（A）成分であるゴム成分100重量部当たり、好ましくは3～30重量部の範囲で選定される。この含有量が3重量部未満では、初期接着性及び耐劣化接着性の向上効果が十分に発揮されないおそれがあり、また30重量部を超えるとその量の割には効果の向上が認められず、むしろ他の物性が損なわれる原因となる。初期接着性及び耐劣化接着性の向上効果及び他の物性などを考慮すると、この（B）成分のより好ましい含有量は、5～10重量部の範囲である。本発明のゴム組成物においては、所望により、従来スチールコードコーティング用ゴム組成物において慣用されている各種接着促進剤を適宜含有させることにより、従来これらを配合した場合の初期接着性および耐劣化接着性を一段と向上させることができる。この接着促進剤としては、例えば有機酸の金属塩、特に有機酸のコバルト塩が好ましく挙げられる。ここで、有機酸としては、飽和、不飽和、あるいは直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、例えばネオデカン酸、ステアリン酸、ナフテン酸、ロジン、トール油酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などが挙げられる。また、かかる有機酸は金属が多価の場合はその一部をホウ素、ホウ酸あるいはアルミニウムなどを含有する化合物と置換することもできる。有機酸の金属塩の配合量は、ゴム100重量部に対して、金属元素含有量として、0.1～0.2重量部を配合することが好ましい。また、本発明のゴム組成物には、通常硫黄が含有される。この硫黄の含有量は、前記（A）成分100重量部当たり、3～8重量部の範囲が好ましい。この含有量が3重量部未満では接着力発現の元となる Cu_xS （スチールコードの黄銅メッキ中の銅と硫黄との反応により生成する。）の生成に十分な硫黄を提供することができず、接着力が不十分になるおそれがある。また、8重量部を超えると Cu_xS が過剰に生成するため、肥大化した Cu_xS の凝集破壊が起こり、接着力が低下するとともに、ゴム物性としての耐熱老化性も低下する傾向がみられる。

【0008】さらに、本発明のゴム組成物には、前記各成分以外に、ゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。具体的には、カーボンブラックやシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ジフェニルグアニジン等のグアニジン類、メルカプトベンゾチアゾール等のチアゾール類、N、N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド等のスルフェンアミド類、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム類などの加硫促進剤、酸化亜鉛等の加硫促進剤、ポリ（2，2，4-トリメチル-1，

2-ジヒドロキノリン）、フェニル- α -ナフチルアミン等のアミン類などの老化防止剤等である。

【0009】これらのうち、カーボンブラックやシリカなどの充填剤は加硫ゴムの引張り強さ、破断強度、引張応力、硬さなどの増加、及び耐摩耗性、引張り抵抗性の向上などの補強剤として知られており、酸化亜鉛は脂肪酸と錯化合物を形成し、加硫促進効果を高める加硫促進剤として知られている。また、本発明のゴム組成物が適用されるスチールコードは、ゴムとの接着層を良好にするために黄銅、亜鉛、あるいはこれにニッケルやコバルトを含有する合金でメッキ処理されていることが好ましく、特に黄銅メッキ処理が施されているものが好適である。スチールコードの黄銅メッキ中のCu含有率が75重量%以下、好ましくは55～70重量%で、良好で安定な接着が得られる。なお、スチールコードの撚り構造については特に制限はない。本発明は、また前記のスチールコードコーティング用ゴム組成物とスチールコードとからなるスチールコード-ゴム複合体をも提供するものであり、この複合体は、例えば自動車用タイヤやコンベアベルトなどの工業用ゴム製品の性能を向上させるための補強材として好適に用いられる。

【0010】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

比較例1

天然ゴム100重量部に対し、カーボンブラック〔東海カーボン（株）製、N330〕60重量部、酸化亜鉛2重量部、加硫促進剤N，N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド〔大内新興化学工業（株）製、商品名：ノクセラーDZ〕1重量部、老化防止剤N-（1，3-ジメチルブチル）-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン〔大内新興化学工業（株）製、商品名：ノクラック6C〕1重量部、硫黄5重量部及び接着促進剤（ローヌブーラン社製、商品名：マノボンドC、有効成分：コバルト金属として22%）0.7重量部を配合し、ゴム組成物を調製した。

【0011】実施例1～3

比較例1の配合組成に、さらに第1表に示す量の水酸化アルミニウムを加え、ゴム組成物を調製した。比較例1及び実施例1～3で調製したゴム組成物について、以下に示す方法により初期接着性及び耐劣化接着性を求めた。その結果を第1表に示す。

（1）初期接着性

黄銅メッキ（Cu：63重量%、Zn：37重量%）したスチールコード（1×5構造、素線径0.25mm）を12.5mm間隔で平行に並べ、このスチールコードを両側から各ゴム組成物からなるシートでコーティングして、これを160℃×20分間の条件で加硫し、厚さ12.5mmのサンプルを作製し、ASTM-D-2229

に準拠して、スチールコードを引抜き、その際の引抜き力を測定し、比較例1の値を100として指数表示した。数値が大きいほど良好である。

(2) 耐劣化接着性

上記(1)と同様にして、160℃×20分間の条件で加硫し、厚さ12.5mmのサンプルを作製し、これを空*

* 気中にて100℃で7日間放置して劣化させたのち、ASTM-D-2229に準拠して、スチールコードを引抜き、その際の引抜き力を測定し、比較例1の値を100として指数表示した。数値が大きいほど良好である。

【0012】

【表1】

第1表

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3
水酸化アルミニウム(重量部)		—	5	10	30
評 価	初期接着性	100	105	110	112
	耐劣化接着性	100	125	132	130

(水酸化アルミニウムの重量部は、ゴム成分100重量部に対する値である。)

【0013】比較例2

比較例1において、接着促進剤(ローネプーラン社製、商品名: マノボンドC、有効成分: コバルト金属として22%)の配合量を、0.7重量部から0.9重量部に変えたことを以外は、比較例1と同様にしてゴム組成物を調製した。

実施例4~8

比較例1の配合組成に、さらに第2表に示す種類と量の※

※多孔質無機充填剤を加え、ゴム組成物を調製した。比較例2及び実施例4~8で調製したゴム組成物について、上記と同じ方法により初期接着性及び耐劣化接着性を求めた。ただし、初期接着性及び耐劣化接着性ともに比較例2の値を100として指数表示した。その結果を第2表に示す。

【0014】

【表2】

第2表

		比較例 2	実 施 例				
			4	5	6	7	8
多孔質無機 充填剤 (重量部)	水酸化アルミニウム	—	1 0	—	—	—	—
	酸化アルミニウム	—	—	1 0	—	—	—
	クレー	—	—	—	1 0	—	—
	炭酸カルシウム	—	—	—	—	1 0	—
	炭酸マグネシウム	—	—	—	—	—	1 0
評 価	初期接着性	1 0 0	1 0 5	1 0 4	1 0 7	1 0 2	1 0 3
	耐劣化接着性	1 0 0	1 3 7	1 3 0	1 4 5	1 3 0	1 2 5

(多孔質無機充填剤の重量部は、ゴム成分100重量部に対する値である。)

【0015】

【発明の効果】本発明のスチールコードコーティング用ゴム組成物は、スチールコードに対する初期接着性及び耐劣化接着性に優れており、また、このゴム組成物とス★40

★チールコードとからなる本発明の複合体は、接着性能に優れ、自動車用タイヤやコンベアベルトなどの工業製品の補強材として好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
)

C08K 5/09

識別記号

F I

テマコード(参考

C08K 5/09